

© EPODOC / EPO

PN - JP2030752 A 19900201
PD - 1990-02-01
PR - JP19880177052 19880718
OPD - 1988-07-18
TI - METHOD AND APPARATUS FOR FORMING HYPERFINE
PARTICLES FILM
IN - FUCHIDA HIDETSUGU; TSUNEIZUMI MICHITAKA; ODA MASAOKI
PA - SHINKU YAKIN KK
IC - C23C14/24
CT - JP63080843 A []; JP61218815 A []

© WPI / DERWENT

TI - Vapour coating process using very small vapour particles - includes controlling vapour pressure of source chamber at higher level than that of substrate chamber

PR - JP19880177052 19880718
PN - JP2030752 A 19900201 DW199011 006pp
- JP2524622B2 B2 19960814 DW199637 C23C14/24 006pp
PA - (SHIK-N) SHIKU YAKIN KK
IC - C23C14/24
AB - J02030752 Method includes conveying extremely small vapour particles from a vapour source chamber to a nozzle pipe of a separate chamber contg.. a substrate and filled with non-oxidising gas to inject the vapour toward the substrate, and controlling the gaseous pressure of the vapour source chamber at a higher level than that of the substrate chamber.
- USE - For forming fine grain coated film. (Dwg.0/7)
OPD - 1988-07-18
AN - 1990-078763 [37]

© PAJ / JPO

PN - JP2030752 A 19900201
PD - 1990-02-01
AP - JP19880177052 19880718
IN - FUCHIDA HIDETSUGU; others: 02
PA - SHINKU YAKIN KK
TI - METHOD AND APPARATUS FOR FORMING HYPERFINE
PARTICLES FILM

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AB - PURPOSE: To increase the adhesive strength of a deposit film formed on a substrate by increasing a differential pressure between pressure in a hyperfine particle feeding chamber and pressure in a film forming chamber and increasing the speed of the hyperfine particles sprayed through a nozzle.

- CONSTITUTION: Hyperfine particles in a hyperfine particle feeding chamber are introduced into a film forming chamber together with gas. In this film forming chamber, the hyperfine particles are sprayed through a nozzle at high speed, by which a film of the hyperfine particles is formed on a substrate. At this time, the pressure in the above hyperfine particle feeding chamber is set at 1-10atm, and the differential pressure between the pressure in the above film forming chamber and the above pressure is increased, by which the spraying and deposition energy of the particles can be increased and, as a result, the adhesive strength of a deposit film formed on the substrate can be increased.

I - C23C14/24

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A)

平2-30752

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)2月1日

C 23 C 14/24

8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑭発明の名称 超微粒子膜の形成方法及び装置

⑯特 願 昭63-177052

⑰出 願 昭63(1988)7月18日

⑱発 明 者 潤 田 英 嗣 千葉県成田市吾妻2丁目2番地 22棟101号
 ⑲発 明 者 常 泉 通 孝 千葉県市原市吉沢327
 ⑳発 明 者 小 田 正 明 千葉県印旛郡八街町八街ほの424-17
 ㉑出 願 人 真空冶金株式会社 千葉県山武郡山武町横田516番地
 ㉒代 理 人 弁理士 八木田 茂 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

超微粒子膜の形成方法及び装置

2. 特許請求の範囲

1. 超微粒子供給室内の超微粒子を搬送管を介してガスと共に膜形成室に導入し、膜形成室内で搬送管の先端に取り付けられたノズルから超微粒子をガスと共に高速で噴射し、被膜形成基板に超微粒子膜を形成する超微粒子膜の形成方法において、上記超微粒子供給室の圧力を高くして上記膜形成室との差圧を増大させ、超微粒子の上記ノズルからの噴射速度を高くし、超微粒子の噴射堆積エネルギーを増大させて膜形成を行うことを特徴とする超微粒子膜の形成方法。

2. 超微粒子供給室の圧力を1気圧～10気圧の中圧に設定した請求項1に記載の超微粒子膜の形成方法。

3. 超微粒子と共に膜形成室に導入されるガスが音速値の高い非酸化性ガスである請求項1に記載の超微粒子膜の形成方法。

4. 超微粒子供給室内の超微粒子を搬送管を介してガスと共に膜形成室に導入し、膜形成室内で搬送管の先端に取り付けられたノズルから超微粒子をガスと共に高速で噴射し、被膜形成基板に超微粒子膜を形成する超微粒子膜の形成方法において、上記超微粒子供給室の圧力を高くして上記膜形成室との差圧を増大させ、超微粒子の上記ノズルからの噴射速度を高くし、超微粒子の噴射堆積エネルギーを増大させると共に被膜形成基板を加熱しながら膜形成を行うことを特徴とする超微粒子膜の形成方法。

5. 超微粒子供給室の圧力を1気圧～10気圧の中圧に設定した請求項3に記載の超微粒子膜の形成方法。

6. 超微粒子と共に膜形成室に導入されるガスが音速値の高い非酸化性ガスである請求項3に記載の超微粒子膜の形成方法。

7. 加圧可能な超微粒子生成室と、被膜形成基板を収容した膜形成室と、上記超微粒子生成室から上記膜形成室内へのび、上記膜形成室内へのび

た先端部に超微粒子噴射ノズルを備えた超微粒子搬送管と、上記超微粒子生成室内へ音速値の高いガスを供給し、上記超微粒子生成室内で生成された超微粒子を上記超微粒子搬送管へ加圧送出させるガス供給系と、上記膜形成室に連結され、上記膜形成室内の圧力と上記超微粒子生成室内の圧力との予定の圧力差を維持させる真空排気系とを有することを特徴とする超微粒子膜の形成装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子材料、機能材料または構造材料等の分野に使用できる超微粒子膜の形成方法及び装置に関するものである。

〔従来の技術〕

この種の従来技術としては特開昭60-108964号公報に記載のものを挙げることができ、この公開公報には、非酸化性ガス雰囲気中の金属蒸気生成用容器内で生成した金属材料の超微粒子を非酸化性ガスと共に搬送管を介して蒸着処理容器に導入し、この蒸着処理容器内で搬送管の先端に装着したノ

ズルより超微粒子を非酸化性ガスの噴流で被処理ベース面に吹き付け、この処理ベース面に超微粒子の膜を形成するようにした超微粒子膜の形成方法及び装置が開示されており、この場合超微粒子はおよそ100Torr～約1気圧の圧力で生成され、蒸着処理容器（約0.1Torr）との差圧（100Torr～1気圧）を利用してガスで蒸着処理容器へ搬送され、ノズルより高速噴射することにより超微粒子膜を形成している。この従来の方法で得られる超微粒子及びガスの速度の一例を添付図面の第7図に示す。金属蒸気生成用容器と蒸着処理容器との差圧が100Torrの場合のAg超微粒子の速度は計算によれば約350m/sと見積られ、その運動エネルギー（ $1/2 mv^2 = 3/2 kT$ ）は、約 $5 \times 10^{-2} \text{ eV/atom}$ と計算される。

なお、この明細書で用語“超微粒子”は、粒径0.1 μm 以下のものを意味するものとする。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、上記の従来の超微粒子膜の形成技術では、金属蒸気生成用容器と蒸着処理容器との差

圧が100Torr～1気圧程度であるため、例えば差圧100Torrを例に採って見ると、ノズルから噴出される超微粒子の運動エネルギーは上述のように約 $5 \times 10^{-2} \text{ eV/atom}$ と見積られ、真空蒸着の場合（約0.1 eV/atom ）に比べて低くなっていた。そのため、形成された超微粒子膜は、基板すなわち被処理ベース面との付着力が弱く、常温で噴射堆積させた超微粒子膜はテープテストで剥離してしまうという問題がある。

本発明は、このような問題を解決して膜の付着力を大幅に改善できしかも形成される膜の密度を制御できる超微粒子膜の形成方法及び装置を提供することを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

上記の目的を達成するために、本発明の第1の発明によれば、超微粒子供給室内の超微粒子を搬送管を介してガスと共に膜形成室に導入し、膜形成室内で搬送管の先端に取り付けられたノズルから超微粒子をガスと共に高速で噴射し、被膜形成基板上に超微粒子膜を形成する超微粒子膜の形成方

法において、上記超微粒子供給室の圧力を高くして上記膜形成室との差圧を増大させ、超微粒子の上記ノズルからの噴射速度を高くし、超微粒子の噴射堆積エネルギーを増大させて膜形成を行うことを特徴としている。

また本発明の第2の発明による超微粒子膜の形成方法は、第1の発明による方法において被膜形成基板を加熱しながら膜形成を行うことを特徴としている。

上記第1または第2の発明において、好ましくは、超微粒子供給室の圧力は1気圧～10気圧の中圧に設定され得、また超微粒子と共に膜形成室に導入されるガスは音速値の高いガスであり得る。

更に、本発明の第3の発明は、上記第1または第2の発明による方法を実施する装置にあり、この装置は、加圧可能な超微粒子生成室と、膜形成室と、上記超微粒子生成室から上記膜形成室内へのび、上記膜形成室内へのびた先端部に超微粒子噴射ノズルを備えた超微粒子搬送管と、上記超微粒子生成室内へ音速値の高いガスを供給し、上記

超微粒子生成室内で生成された超微粒子を上記超微粒子搬送管へ加圧送出させるガス供給系と、上記膜形成室に連結され、上記膜形成室内の圧力と上記超微粒子生成室内の圧力との予定の圧力差を維持させる真空排気系とを有することを特徴としている。

〔作用〕

このように構成した本発明の第1または第3の発明においては、超微粒子生成室または超微粒子供給室と膜形成室との圧力差が大きく、例えば1気圧～10気圧と大きくとられ、それにより超微粒子搬送管の先端部に装着されたノズルからの超微粒子の噴射速度は増大し、その結果噴射堆積エネルギーが増大される。ところで、同一ポンプ能力でほぼ同じ流量のガスを流す場合には、ノズルの径を細くして流速を増大させるようにされる。

また、本発明の第2の発明のように基板加熱処理を付加すれば、噴射堆積エネルギーの増大は更に助長される。

〔実施例〕

は安全弁が取り付けられる。また膜形成室5内に配置される基板8に対して基板加熱手段(図示していない)も設けられ得る。

このように構成した図示装置を用いてAg膜を形成した例について説明する。

超微粒子生成室1内の圧力は約100Torr～10気圧とし、超微粒子生成室1内の蒸発源2におけるアルミナコート(Wバスケット)への投入電力はおよそ180VAとし、基板8としてアルミナを使用した。

超微粒子生成室1と膜形成室5との圧力差を3気圧にした場合、Agの超微粒子の平均粒子径を300Åとし、ガスとしてHeガス(2.3×10^4 Torr・cc/sec)を使用し、ノズル7の寸法を、口径0.3mm、長さ130mmとした時のAg超微粒子とHeガスの流速を第2図に示す。この場合、音速以上の衝撃波の影響は無視している。Heガスの音速は約970m/sであり、またAgの超微粒子は1000m/s以上と計算されるが、少なくとも音速までは加速される考え、運動エネルギーを計算すると、

以下添付図面を参照して本発明の実施例について説明する。

第1図には本発明の超微粒子膜の形成方法を実施している装置の一例を概略的に示し、1は10気圧程度までの圧力に耐え得る超微粒子供給室を成す超微粒子生成室で、その内部には金属材料の蒸発源2が設けられ、この蒸発源2は通常の構成のものであり得、そして外部電源3により加熱される。また超微粒子生成室1にはガス供給系4が連結され、音速値の高い、例えばHe、H₂等の非酸化性ガスを超微粒子生成室1内に導入する。

5は膜形成室で、搬送管6を介して超微粒子生成室1に連通している。膜形成室5内に位置した搬送管6の先端部には噴射ノズル7が取り付けられている。また膜形成室5内には超微粒子の膜を形成すべき基板8が配置され、この基板8は噴射ノズル7に対して相対的に動き得るようにされている。膜形成室5内は、真空排気系9により通常0.1Torrの真空度に保持される。なお、図面には示していないが、安全のため、超微粒子生成室1に

約0.35eV/atomであると見積られる。これは、真空蒸着法(0.1eV/atom)の場合と同じオーダーである。第3図には形成されたAg膜の付着力の測定結果を示す。図からわかるように超微粒子生成室1の圧力の増加と共にAg膜の付着力は増大し、超微粒子生成室1の圧力が2気圧及び3気圧では、Ag膜の付着力はそれぞれ180 kgf/cm²及び430 kgf/cm²の値を示した。

またAgの超微粒子の粒子径は100Torr、2気圧及び3気圧共大差なく、平均600Åであった。第4図及び第5図にはそれぞれ100Torr及び3気圧のHeガス中で生成したAgの超微粒子の透過電子顕微鏡写真を示す。これらの写真の倍率は、 $\times 135000$ であり、13.5nmが1000Åに相当する。また超微粒子生成室1の圧力が100Torrの場合には、Ag膜の表面の色は黒灰色であるが、3気圧の場合には、銀白色となり、圧力の増加と共に超微粒子の粒成長化の傾向が見られる。

次に基板8の加熱手段を併用した例について説明する。

超微粒子生成室1内においてAgの超微粒子を2気圧のHeガス中で生成し、口径0.3mm、長さ130mmのノズル7を用いて約0.1Torrの膜形成室5においてAg膜をアルミナセラミック基板に堆積させた。堆積時の基板の温度は常温～400℃とした。この場合のAg膜の基板加熱温度に対する付着力を第6図に示す。基板加熱温度の上昇と共にAg膜の付着力は増大することが認められる。

ところで、図示実施例では、超微粒子生成室で超微粒子を生成しながら、膜形成室へ供給して膜形成を行うように構成しているが、当然本発明は、予め生成しておいた超微粒子を非酸化性ガスと混合して膜形成室へ供給して膜形成を行うように実施することもできる。また上記例ではAgの超微粒子膜の形成について例示してきたが、Ag以外の金属材料やセラミックスのような他の材料の超微粒子膜の形成について同様に応用できる。

[発明の効果]

以上説明してきたように本発明の各発明によれば、超微粒子供給室内の圧力と膜形成室内の圧力

との差圧力を大きく(10気圧程度まで)している、ノズルからガスと共に噴射される超微粒子の速度が速くなり、堆積エネルギーを増大させることができ、その結果、基板に対する超微粒子の堆積膜の付着力が大幅に増大され得る。

また、本発明の第2の発明によれば、膜形成室内に配置された基板を加熱しながら膜形成を行っている、堆積エネルギーの増大が助長され、一層強い付着力が得られる。

更に、本発明の各発明において堆積エネルギーの制御が可能となり、その結果ポーラスな膜形成から密な膜形成まで自在に実施することができる。

4. 図面の簡単な説明

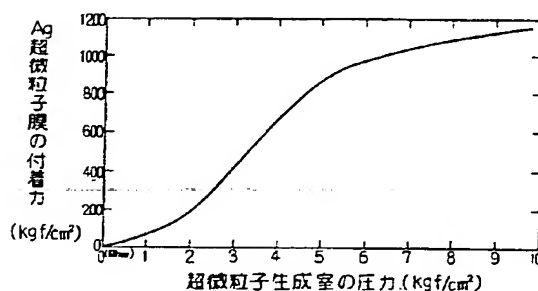
第1図は本発明の方法を実施している装置の一例を示す概略線図、第2図は本発明の方法によって得られるガス及びAg超微粒子の速度を例示するグラフ、第3図は本発明の方法に従って形成されたAg超微粒子膜の付着力と超微粒子生成室の圧力との関係を例示するグラフ、第4図及び第5図はそれぞれ本発明による方法を実施した際の異

なった超微粒子生成室圧力でのAg超微粒子の透過電子顕微鏡写真、第6図は本発明の方法に従って形成したAg超微粒子膜の付着力と基板の温度との関係を例示するグラフ、第7図は従来の方法によつて得られるガス及びAg超微粒子の速度を例示するグラフである。

図 中

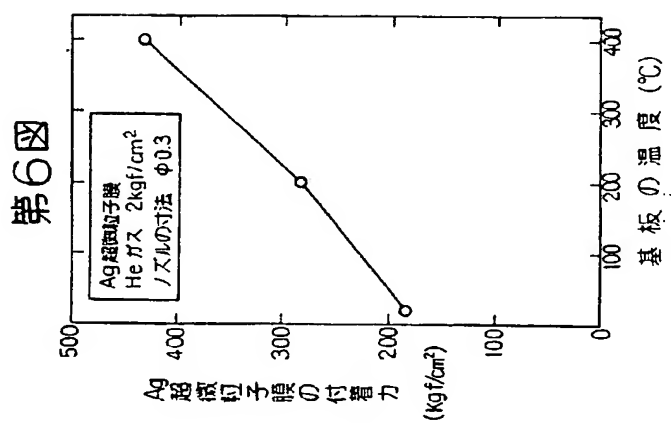
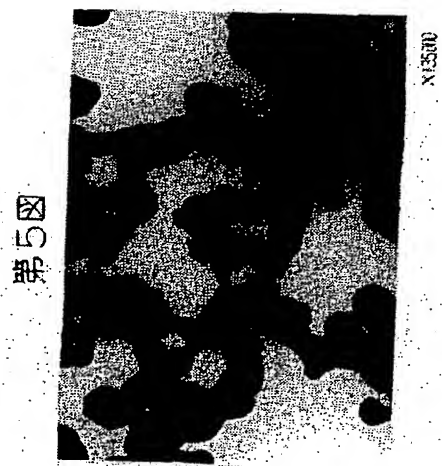
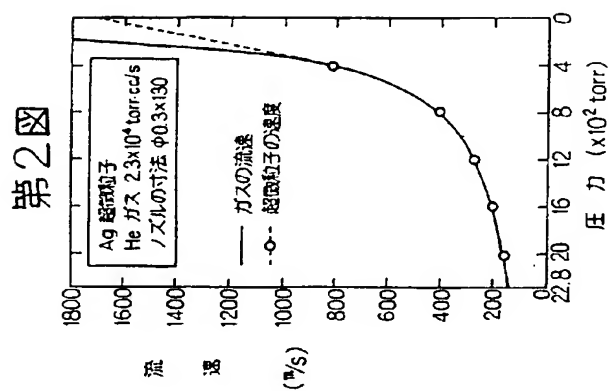
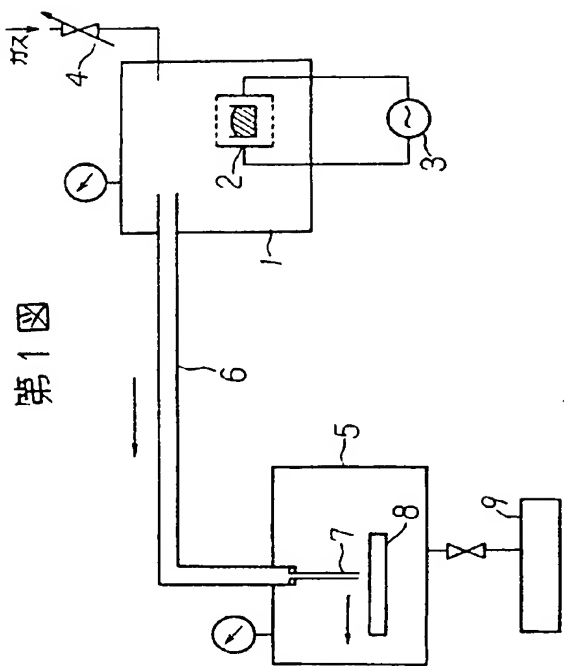
- 1 : 超微粒子生成室
- 2 : 蒸発源
- 3 : 外部電源
- 4 : ガス供給系
- 5 : 膜形成室
- 6 : 搬送管
- 7 : 噴射ノズル
- 8 : 基板
- 9 : 真空排気系

第3図



第4図





第7図

